

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20720091150009

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分稀土合金体系相平衡的热力学  
优化与计算

Thermodynamic Assessments of Phase Equilibria in Some  
Rare Earth Systems

甘 世 溪

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专 业 名 称: 材料加工工程

论文提交日期: 2012 年 月

论文答辩日期: 2012 年 月

2012 年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

中国是稀土资源大国,充分利用稀土资源对新型稀土材料的开发具有重要的战略意义。目前稀土合金材料已广泛地应用于国民经济、国防建设和现代科学技术的各个领域。稀土金属也因其独特的物理化学性质而被誉为新材料的宝库。相图是材料设计的重要理论基础,因此,有效地利用稀土合金的实验相图及热力学性能等的相关信息,开展相图的热力学计算并建立稀土合金的热力学设计系统,实现稀土合金的成分与组织的精确设计,将是一项具有重要理论价值的研究工作。

本论文主要基于相图计算的 CALPHAD 方法,对部分稀土合金相图进行了热力学优化与计算,主要研究结果如下:

(1) 系统地收集、整理和评估现有的相图和热力学数据,采用合理的热力学模型,利用 CALPHAD 技术,对 Sb-X (Lu, Ho, Yb, La, Tm, Tb) 各二元系的相图进行了热力学优化与计算,计算结果与实验结果取得了很好的一致性。

(2) 系统地收集、整理和评估现有的相图和热力学数据,采用合理的热力学模型,利用 CALPHAD 技术,对 Sn-X (Y, Ho, Tb, Dy, Nd) 各二元系的相图进行了热力学优化与计算,计算结果与实验结果取得了很好的一致性。

(3) 系统地收集、整理和评估现有的相图和热力学数据,采用合理的热力学模型,利用 CALPHAD 技术,对 Ce-Pt 和 Ho-Zn 二元系的相图进行了热力学优化与计算,计算结果与实验结果取得了很好的一致性。

(4) 基于文献报道和本论文计算得到的各二元体系的热力学计算结果,对 Cu-Sb-Ho, Fe-Sb-Dy, Fe-Sn-Y 和 Cu-Sn-Dy 各三元系的相图进行了热力学优化与计算,本次计算结果与实验结果取得了很好的一致性。针对稀土在 Sn-Bi 系无铅焊料中的应用,本研究计算预测了 Sn-Bi-Y, Sn-Bi-Ho, Sn-Bi-Nd, Sn-Bi-Tb 等四个三元系的相图,为设计新型的 Sn-Bi 系无铅焊料提供重要的理论指导。

本研究获得的热力学参数,将作为高性能稀土材料的热力学设计系统的部分内容,同时为外推计算稀土多组元体系的相平衡提供了理论基础,并为高性能稀土材料的设计及制备提供重要的理论指导。

**关键词：**稀土合金 CALPHAD 相图 热力学

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库



## Abstract

The rare earth metals are very rich in China. Therefore, making full use of the rare earth metals in developing new types of rare earth metals materials is strategic importance. Due to their excellent magnetic, electrical and optical properties, rare earth metals are also honored as the treasury of new materials. So far, rare earth metals materials have been widely used in all kinds of researching fields, as well as the National Economy and the National defense. On the other hand, phase diagram has been recognized as an important tool in the design of new materials. Thus, in order to design new rare earth alloys, improve the alloy properties, optimize alloy compositions and processing, it is necessary to investigate the phase diagrams and thermodynamic data in rare earth alloys.

In this study, thermodynamic assessments of some rare earth alloys phase diagrams were carried out using the CALPHAD method. Major research contents are listed as follows:

(1) The phase description of the Sb-X (Lu, Ho, Yb, La, Tm, Tb) binary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(2) The phase description of the Sn-X (Y, Ho, Tb, Dy, Nd) binary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases.

(3) The phase description of the Ce-Pt and Ho-Zn binary systems have been thermodynamically calculated based on the available experimental data. A set of self-consistent and reasonable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(4) Based on the thermodynamic parameters calculated in this work and the previous literature, the Cu-Sb-Ho, Fe-Sb-Dy, Fe-Sn-Y, Cu-Sn-Dy ternary systems have been thermodynamically calculated, and agreement between the calculated results and experimental data was obtained for each ternary system. And Sn-Bi-Y, Sn-Bi-Ho, Sn-Bi-Nd and Sn-Bi-Tb ternary systems have been thermodynamically calculated.

The obtained thermodynamic parameters of each system in this work can be applied to establish the thermodynamic database of rare earth alloys. In addition, the calculated results in this work can provide important theoretical guidance on design of high performance rare earth alloys.

**Keywords:** Rare earth alloys; CALPHAD; Phase diagram; Thermodynamics

# 目 录

中文摘要 .....	VI
英文摘要 .....	IV
第一章 绪 论 .....	14
1.1 稀土金属的概述 .....	14
1.1.1 稀土元素的主要物理和化学性质 .....	14
1.1.2 稀土元素的存在及分布 .....	2
1.1.3 稀土金属的应用现状 .....	3
1.1.4 稀土锑合金的应用 .....	3
1.1.5 稀土锡合金的应用 .....	4
1.2 相图及相图计算方法 .....	5
1.2.1 相图计算的原理 .....	7
1.2.2 相图计算的过程 .....	8
1.2.3 Thermo-Calc 软件 .....	9
1.2.4 相图计算的优点 .....	11
1.3 本论文的研究目的和内容 .....	12
参 考 文 献 .....	14
第二章 相图计算的热力学模型 .....	16
2.1 相图计算的热力学模型 .....	16
2.1.1 理想溶体模型 .....	16
2.1.2 正规溶体模型 .....	17
2.1.3 亚正规溶体模型 .....	18
2.1.4 亚点阵模型 .....	19
2.2 本研究中所采用的热力学模型 .....	20
2.2.1 纯组元 .....	20

2.2.2 液相和端际固溶体相.....	20
2.2.3 化学计量比化合物.....	22
参 考 文 献.....	24
<b>第三章 Sb-X (Lu, Ho, Yb, La, Tm, Tb) 各二元系相平衡的热力学优化与计算 .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Lu-Sb 二元系 .....</b>	<b>25</b>
3.1.1 Lu-Sb 二元系相图的实验信息.....	25
3.1.2 热力学优化与计算过程.....	26
3.1.3 计算结果与讨论.....	27
<b>3.2 Ho-Sb 二元系 .....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Ho-Sb 二元系相图的实验信息 .....	33
3.2.2 热力学优化与计算过程.....	33
3.2.3 计算结果与讨论.....	33
<b>3.3 Sb-Yb 二元系 .....</b>	<b>40</b>
3.3.1 Sb-Yb 二元系相图的实验信息 .....	40
3.3.2 热力学优化与计算过程.....	40
3.3.3 计算结果与讨论.....	40
<b>3.4 La-Sb 二元系.....</b>	<b>45</b>
3.4.1 La-Sb 二元系相图的实验信息.....	45
3.4.2 热力学优化与计算过程.....	45
3.4.3 计算结果与讨论.....	45
<b>3.5 Tb-Sb 二元系 .....</b>	<b>51</b>
3.5.1 Tb-Sb 二元系相图的实验信息.....	51
3.5.2 热力学优化与计算过程.....	51
3.5.3 计算结果与讨论.....	51
<b>3.6 Tm-Sb 二元系 .....</b>	<b>57</b>
3.6.1 Tm-Sb 二元系相图的实验信息 .....	57
3.6.2 热力学优化与计算过程.....	57
3.6.3 计算结果与讨论.....	57
参 考 文 献.....	62
<b>第四章 Sn-X (Y, Ho, Tb, Dy, Nd) 各二元系相平衡的热力学优化与</b>	

计算.....	64
4.1 Y-Sn 二元系.....	64
4.1.1 Y-Sn 二元系相图的实验信息.....	64
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	65
4.1.3 计算结果与讨论.....	65
4.2 Ho-Sn 二元系.....	70
4.2.1 Ho-Sn 二元系相图的实验信息.....	70
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	70
4.2.3 计算结果与讨论.....	70
4.3 Sn-Tb 二元系.....	77
4.3.1 Sn-Tb 二元系相图的实验信息.....	77
4.3.2 热力学优化与计算过程.....	77
4.3.3 计算结果与讨论.....	77
4.4 Dy-Sn 二元系.....	83
4.4.1 Dy-Sn 二元系相图的实验信息.....	83
4.4.2 热力学优化与计算过程.....	83
4.4.3 计算结果与讨论.....	84
4.5 Nd-Sn 二元系.....	89
4.5.1 Nd-Sn 二元系相图的实验信息.....	89
4.5.2 热力学优化与计算过程.....	89
4.5.3 计算结果与讨论.....	89
参 考 文 献.....	95
第五章 部分其他稀土合金相图的热力学计算.....	97
5.1 部分其他二元稀土合金相图的热力学优化与计算.....	97
5.1.1 Ce-Pt 二元系.....	97
5.1.2 Ho-Zn 二元系.....	104
5.2 部分其他三元稀土合金相图的热力学优化与计算.....	111
5.2.1 Cu-Sb-Ho 三元系.....	111
5.2.2 Fe-Sb-Dy 三元系.....	113
5.2.3 Fe-Sn-Y 三元系.....	115
5.2.4 Cu-Sn-Dy 三元系.....	118

<b>5.3 Sn-Bi-RE (Y, Ho, Nd, Tb) 各三元系相图的计算 .....</b>	<b>121</b>
5.3.1 Sn-Bi-Y 三元系相图的热力学计算 .....	122
5.3.2 Sn-Bi-Ho 三元系相图的热力学计算 .....	128
5.3.3 Sn-Bi-Nd 三元系相图的热力学计算 .....	134
5.3.4 Sn-Bi-Tb 三元系相图的热力学计算 .....	140
<b>参 考 文 献.....</b>	<b>146</b>
<b>第六章 总 结 .....</b>	<b>150</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>151</b>
<b>攻读硕士学位期间发表论文 .....</b>	<b>152</b>

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>IV</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Introduction of rare earth metals.....</b>	<b>14</b>
1.1.1 Physical and chemic properties of rare earth elements.....	14
1.1.2 Diatribution area of rare earth elements.....	2
1.1.3 Applications of rare earth alloys .....	3
1.1.4 Applications of antimony and rare earth alloys .....	3
1.1.5 Applications of tin and rare earth alloys .....	4
<b>1.2 Phase diagram and CALPHAD method .....</b>	<b>5</b>
1.2.1 The theory of CALPHAD method.....	7
1.2.2 The process of CALPHAD method .....	8
1.2.3 Introduction of Thermo-Calc software .....	9
1.2.4 The advantage of CALPHAD method.....	11
<b>1.3 Major purpose and outline of this work.....</b>	<b>12</b>
<b>References .....</b>	<b>14</b>
<b>Chapter 2 Thermodynamic models.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Introduction of thermodynamic models.....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Ideal solution.....	16
2.1.2 Regular solution .....	17
2.1.3 Sub-regular solution.....	18
2.1.4 Sublattice model.....	19
<b>2.2 Thermodynamic models used in this work .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Pure elements .....	20
2.2.2 Liquid and other solutions .....	20

2.2.3 Stoichiometric phases .....	22
<b>References .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapter 3 Thermodynamic assessments of Sb-X (Lu, Ho, Yb, La, Tm, Tb) binary systems.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Lu-Sb binary system .....</b>	<b>25</b>
3.1.1 Experimental information .....	25
3.1.2 Optimization procedure .....	26
3.1.3 Results and discussion .....	27
<b>3.2 Ho-Sb binary system .....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Experimental information .....	33
3.2.2 Optimization procedure .....	33
3.2.3 Results and discussion .....	33
<b>3.3 Sb-Yb binary system .....</b>	<b>40</b>
3.3.1 Experimental information .....	40
3.3.2 Optimization procedure .....	40
3.3.3 Results and discussion .....	40
<b>3.4 La-Sb binary system.....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Experimental information .....	45
3.4.2 Optimization procedure .....	45
3.4.3 Results and discussion .....	45
<b>3.5 Tb-Sb binary system.....</b>	<b>51</b>
3.5.1 Experimental information .....	51
3.5.2 Optimization procedure .....	51
3.5.3 Results and discussion .....	51
<b>3.6 Tm-Sb binary system .....</b>	<b>57</b>
3.6.1 Experimental information .....	57
3.6.2 Optimization procedure .....	57
3.6.3 Results and discussion .....	57
<b>References .....</b>	<b>62</b>
<b>Chapter 4 Thermodynamic assessments of Sn-X (Y, Ho, Tb, Dy, Nd)</b>	



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库